

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-310516

(43)Date of publication of application : 02.11.1992

(51)Int.Cl.

C01F 17/00

(21)Application number : 03-100541

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.04.1991

(72)Inventor : SAGARA KAZUHIRO

## (54) PRODUCTION OF RARE EARTH ELEMENT OXIDE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject oxide having excellent dispersibility by adding ammonia, etc., to an aqueous solution of a rare earth element inorganic salt, filtering the crystallized carbonate salt, washing the separated carbonate salt with water, adding an organic solvent to the washed salt, and subsequently calcining the salt.

CONSTITUTION: Ammonia and  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  or  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  are added to an aqueous solution of a rare earth element inorganic salt such as  $\text{Y}_2\text{O}_3$  with stirring. The mixture is left to form the crystals of a rare earth element carbonate salt, which are filtered and washed with water. 5-100 times weight of an organic solvent such as butanol is added to the carbonate salt and then heated at  $80-150^\circ\text{C}$  to distill off water for forming a slurry of the dry ultrafine particles of the rare earth element carbonate salt. The slurry is subjected to a centrifugal precipitation process, etc., to remove the organic solvent. The remained carbonate salt is dried under vacuum and calcined at  $\geq 300^\circ\text{C}$  to produce a rare earth element oxide comprising primary particles having an average particle diameter of 50-200 $\mu\text{m}$ .

特開平4-310516

(43) 公開日 平成4年(1992)11月2日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 1 F 17/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 9040-4G

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21) 出願番号 特願平3-100541

(22) 出願日 平成3年(1991)4月5日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 相良 和広

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化

学工業株式会社磁性材料研究所内

(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 希土類元素酸化物の製造方法

(57) 【要約】

【構成】希土類元素無機塩の水溶液にアンモニアおよび炭酸水素アンモニウムまたは炭酸アンモニウムを加えて希土類元素炭酸塩を晶出させ、ろ過、水洗した後、該炭酸塩に有機溶剤を加えて加熱、水分を留去し、該炭酸塩を含む層から有機溶剤を分離し、該炭酸塩を乾燥した後、焼成することを特徴とする希土類元素酸化物の製造方法。

【効果】凝集の少ない1次粒子で平均粒径200Å以下の分散性に優れた超微粒子希土類元素酸化物が得られ、この超微粒子希土類元素酸化物はセラミックス焼結助剤、半導体用原料等として有用である。

整理番号 P021330

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】希土類元素無機塩の水溶液にアンモニアおよび炭酸水素アンモニウムまたは炭酸アンモニウムを加えて希土類元素炭酸塩を晶出させ、ろ過、水洗した後、該炭酸塩に有機溶剤を加えて加熱、水分を留去し、該炭酸塩を含む層から有機溶剤を分離し、該炭酸塩を減圧乾燥し焼成することを特徴とする希土類元素酸化物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、セラミックスの焼結助剤、赤色蛍光体、レーザー半導体原料等として有用な、流動性に優れた超微粒子希土類元素酸化物の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、希土類元素酸化物の製造方法としては、希土類元素無機塩の水溶液から希土類水酸化物あるいは炭酸塩等を晶出させ、これを焼成して酸化物とする方法が一般的であるが、何れの方法によっても晶出粒子、焼成後の酸化物粒子共に凝集塊となり、粉碎分級操作により粒度分布を一定の範囲に揃えて分散性、流動性を良くしなければ各種用途に使用できなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような問題点を解決する方法として特公昭63-5332号が提案されている。これによれば、硝酸イットリウムイから水酸化イットリウムを晶出させ、さらに有機溶剤を加えて水-有機溶剤共沸点下に加熱蒸留した後、該水酸化物を分離、焼成して酸化イットリウムを製造している。また、第2の発明では、上記水酸化イットリウムを分離水洗した後有機溶媒を加えて加熱蒸留し、該水酸化物を分離焼成して酸化イットリウムを製造し、同様の効果を得ている。しかしながら、この方法によっても、水酸化物の沈殿は熟成、ろ過、水洗に長時間を要し製造が容易でなかった。本発明は、かかる欠点を改良した希土類元素炭酸塩から希土類元素酸化物を製造する方法を提供しようとするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決するために、晶出塩類の種類と晶出後の後処理条件を詳細に検討し、本発明を完成したもので、希土類元素無機塩の水溶液にアンモニアおよび炭酸水素アンモニウムまたは炭酸アンモニウムを加えて希土類元素炭酸塩を晶出させ、ろ過、水洗した後、該炭酸塩に有機溶剤を加えて加熱、水分を留去し、該炭酸塩を含む層から有機溶剤を分離し、該炭酸塩を減圧乾燥し焼成することを特徴とする希土類元素酸化物の製造方法を要旨とするものである。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の

最大の特徴は、希土類元素炭酸塩を原料とし、これを焼成して希土類元素酸化物を製造すれば、水酸化物、炭酸塩等からよりも微粒子で分散性、流動性に優れた希土類元素酸化物が製造可能なことである。さらにこの炭酸塩は水酸化物よりもろ過、水洗が容易で、熟成も必要なく工業的に経済的である。まず、希土類元素炭酸塩は、所定量の希土類元素酸化物を塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸で溶解し、希土類元素濃度0.05~2.5モル/リットル、遊離酸濃度1モル/リットル以下の水溶液とする。別に用意した希土類元素の1~5倍モル当量の希釈アンモニア水に該希土類元素無機酸水溶液を攪拌下に滴下する。滴下後充分反応させた後、炭酸アンモニウム、または炭酸水素アンモニウムを希土類元素に対して1~5モル当量加えて希土類元素炭酸塩を晶出させる。次いで50℃以下、30分~2時間攪拌下に熟成した後、ろ過、水洗する。さらにこの希土類元素炭酸塩に5~100重量倍の有機溶剤を加えて80~150℃に加熱してゲル中の水分を優先的に留出させ脱水すれば、希土類元素炭酸塩は有機溶媒中に超微粒子として分散したスラリーとなる。ここに使用する有機溶剤は、水と相溶性のある、沸点80℃以上のブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の高級アルコール類、安息香酸メチル、酢酸イソアミル等のエステル類等が例示される。次にこのスラリーをろ過して脱水した希土類元素炭酸塩を分離し、2次凝集しないように減圧乾燥するのが良く、さらに600℃以上の温度で焼成して希土類元素酸化物を得る。かくして得られた希土類元素酸化物は2次凝集のない平均粒径50~200Åの1次粒子からなる分散性の優れたものである。

【0006】本発明の適用範囲は、Yを含むLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選択される1種または2種以上の希土類元素単独または混合系に適用され、具体的にはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が例示される。

【0007】以下、本発明の実施態様を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10gr を500mlの希釈塩酸に溶解し、この溶液を40℃、5リットルの希釈アンモニア水(アンモニア0.5%含有)中に滴下した。30分かけて滴下し、滴下終了後、30分間充分反応させた後、炭酸水素アンモニウム(NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) 80grを加えて、イットリウム炭酸塩ゲルを晶出させた。2時間熟成後ろ過、水洗した。次いでこのイットリウム炭酸塩ゲルにオクタノール500mlを加えて加熱、蒸留した。約100℃×3時間でゲル中の水分が優先的に蒸留され、オクタノール中に超微粒子イットリウム炭酸塩が分散したスラリーが得られた。このスラリーをろ過してオクタノールを分離した後、該炭酸塩を2次凝集しないように0.1トール、160℃下で減圧乾燥した。このイットリウム炭酸塩を650℃で2時間焼成することにより、分散性、流動性に優れた1次粒子で平均粒径80Å

3  
の超微粒子イットリウム酸化物が得られた。

【0008】(実施例2)  $Dy_2O_3$  16grを500mlの希釈塩酸に溶解し、この溶液を40℃、5リットルの希釈アンモニア水(アンモニア 0.5%含有)中に滴下した。30分かけて滴下し、滴下終了後30分間充分反応させた後、炭酸水素アンモニウム( $NH_4HCO_3$ ) 80grを加えて、Dy炭酸塩ゲルを晶出させた。2時間熟成後ろ過、水洗した。次いでこのDy炭酸塩ゲルにブタノール 500mlを加えて加熱、蒸留した。約100℃×3時間でゲル中の水分が優先的に蒸留され、ブタノール中に超微粒子Dy炭酸塩が分散したスラリーが得られた。このスラリーを真空乾燥装置で乾燥してブタノールを留去した後、660℃で2時間焼成することにより、分散性、流動性に優れた1次粒子で平均粒径100Åの超微粒子Dy酸化物が得られた。

【0009】(実施例3)  $Sm_2O_3$  16grを500mlの希釈塩酸に溶解し、この溶液を40℃、5リットルの希釈アンモニア水(アンモニア 0.5%含有)中に滴下した。30分かけて滴下し、滴下終了後30分間充分反応させた後、炭酸水

4  
素アンモニウム( $NH_4HCO_3$ ) 80grを加えて、Sm炭酸塩ゲルを晶出させた。2時間熟成後ろ過、水洗した。次いでこのSm炭酸塩ゲルにオクタノール1000mlを加えて加熱、蒸留した。約100℃×6時間でゲル中の水分が優先的に蒸留され、オクタノール中に超微粒子Sm炭酸塩が分散したスラリーが得られた。このスラリーを減圧蒸留してオクタノールを留去した後、700℃で2時間焼成することにより、分散性、流動性に優れた1次粒子で平均粒径150Åの超微粒子Sm酸化物が得られた。

10 【0010】

【発明の効果】本発明は、希土類元素炭酸塩ゲルに有機溶媒を加えて脱水蒸留し、該炭酸塩を減圧下に乾燥し、焼成することにより、2次凝集のない1次粒子で平均粒径200Å以下の分散性、流動性に優れた希土類元素酸化物が得られる。この超微粒子希土類元素酸化物はセラミックス焼結助剤、半導体用原料等に有用とされ、工業上その利用価値は極めて高いものである。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成3年7月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、セラミックスの焼結助剤、赤色蛍光体、レーザー半導体原料等として有用な、流動性に優れた超微粒子希土類元素酸化物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、希土類元素酸化物の製造方法としては、希土類元素無機塩の水溶液から希土類水酸化物あるいは硫酸塩等を晶出させ、これを焼成して酸化物とする方法が一般的である。しかし、何れの方法によっても超微粒子希土類元素酸化物の製造には、晶出粒子、焼成後の酸化物粒子共に凝集塊となり、粉碎分級操作により粒度分布を一定の範囲に揃えて分散性を良くしなければ各種用途に使用できなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような問題点を解決する方法として特公昭63-5332号が提案されている。これによれば、硝酸イットリウム水溶液から水酸化イットリウムを晶出させ、さらに有機溶剤を加えて水-有機溶剤共沸点下に加熱蒸留した後、該水酸化物を分離、焼成して酸化イットリウムを製造している。また、第2の方法として、上記水酸化イットリウムを分離水洗

した後、有機溶媒を加えて加熱蒸留し、該水酸化物を分離焼成して酸化イットリウムを製造し、同様の効果を得ている。しかしながら、この方法によっても、水酸化物の沈殿は熟成、ろ過、水洗に長時間を要し、さらに、焼成後の酸化物粒子が成長、凝集、固結するため、より微細で分散性の優れた超微粒子希土類元素酸化物の製造が容易でなかった。本発明は、かかる欠点を改良した希土類元素炭酸塩から超微粒子希土類元素酸化物を製造する方法を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決するために、晶出塩の種類と晶出後の後処理条件を詳細に検討し、本発明を完成したもので、希土類元素無機塩の水溶液にアンモニアおよび炭酸水素アンモニウムまたは炭酸アンモニウムの粉末もしくは水溶液を加えて希土類元素炭酸塩を晶出させ、ろ過、水洗した後、該炭酸塩に有機溶剤を加えて加熱、水分を留去し、該炭酸塩を含む層から有機溶剤を分離し、該炭酸塩を減圧乾燥し焼成することの特徴とする希土類元素酸化物の製造方法を要旨とするものである。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の最大の特徴は、希土類元素炭酸塩を原料とし、これを焼成して希土類元素酸化物を製造すれば、水酸化物、硫酸塩等からよりもより超微粒子で分散性に優れた希土類元素酸化物が製造可能なことである。さらにこの炭酸塩は水酸化物よりもろ過、水洗が容易で、熟成も必要なく工業的に経済的である。まず、希土類元素炭酸塩の製造法には各種の方法があるが、特に本発明に望ましい方法としては、所定量の希土類元素酸化物を塩酸、硝酸、硫酸

等の無機酸で溶解し、希土類元素濃度0.05~2.5モル/リットル遊離酸濃度1モル/リットル程度の水溶液としておく。別に用意した希土類元素の1~5倍モル当量の希釈アンモニア水に該希土類元素無機酸水溶液を攪拌下に滴下し中和する。ここに生成した希土類元素酸化物スラリーを50℃以下にした後、炭酸アンモニウム、または炭酸水素アンモニウムの粉末もしくは水溶液を希土類元素に対して1~5モル当量加えて希土類元素炭酸塩を晶出させる。次いで50℃以下、30分~2時間攪拌下に熟成した後、ろ過、水洗する。さらにこの希土類元素炭酸塩に5~100重量倍の有機溶剤を加えて80~150℃に加熱してゲル中の水分を優先的に留出させ脱水すれば、希土類元素炭酸塩は有機溶媒中に超微粒子として分散したスラリーとなる。ここに使用する有機溶剤は、水と相溶性のある、沸点80℃以上のブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の高級アルコール類、安息香酸メチル、酢酸イソアミル等のエステル類等が例示される。次にこのスラリーをデカン、遠心沈降、減圧乾燥等の方法により希土類元素炭酸塩を有機溶剤より分離し、2次凝集しないように減圧乾燥する。さらに300℃以上の温度で焼成して希土類元素酸化物を得る。かくして得られた超微粒子希土類元素酸化物は凝集の少ない平均粒径50~200Åの1次粒子からなる分散性の優れたものである。

【0006】本発明の適用範囲は、Yを含むLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選択される1種または2種以上の希土類元素単独または混合系に適用され、具体的には $Y_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $Y_2O_3 - Eu_2O_3$ 等が例示される。

【0007】以下、本発明の実施態様を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1)  $Y_2O_3$  10grを500mlの希釈塩酸に溶解し、この溶液を40℃、5リットルの希釈アンモニア水(アンモニア0.2モル含有)中に滴下した。30分かけて滴下し、滴下終了後、30分間充分反応させた後、炭酸水素アンモニウム( $NH_4HCO_3$ ) 80grを500mlの水に溶かした水溶液を加えて、イットリウム炭酸塩ゲルを晶出させた。2時間熟成後ろ過、水洗した。次いでこのイットリウム炭酸塩ゲルにオクタノール500mlを加えて加熱、蒸留した。約100℃×3時間でゲル中の水分が優先的に蒸留され、オクタノール中に超微粒子イットリウム炭酸塩が分散したスラリーが得られた。このスラリーをろ過してオクタノールを分離した後、該炭酸塩を2次凝集しないように0.1トー

ル、160℃下で減圧乾燥した。このイットリウム炭酸塩を650℃で2時間焼成することにより、分散性に優れた1次粒子で平均粒径80Åの超微粒子イットリウム酸化物が得られた。

【0008】(実施例2)  $Dy_2O_3$  16grを500mlの希釈塩酸に溶解し、この溶液を40℃、5リットルの希釈アンモニア水(アンモニア0.5モル含有)中に滴下した。30分かけて滴下し、滴下終了後30分間充分反応させた後、炭酸水素アンモニウム( $NH_4HCO_3$ )粉末80grを加えて、Dy炭酸塩ゲルを晶出させた。2時間熟成後ろ過、水洗した。次いでこのDy炭酸塩ゲルにブタノール500mlを加えて加熱、蒸留した。約100℃×3時間でゲル中の水分が優先的に蒸留され、ブタノール中に超微粒子Dy炭酸塩が分散したスラリーが得られた。このスラリーを真空乾燥装置で乾燥してブタノールを留去した後、650℃で2時間焼成することにより、分散性に優れた1次粒子で平均粒径100Åの超微粒子Dy酸化物が得られた。

【0009】(実施例3)  $Sm_2O_3$  16grを500mlの希釈硝酸に溶解し、この溶液を40℃、5リットルの希釈アンモニア水(アンモニア0.5モル含有)中に滴下した。30分かけて滴下し、滴下終了後30分間充分反応させた後、炭酸水素アンモニウム( $NH_4HCO_3$ )粉末80grを加えて、Sm炭酸塩ゲルを晶出させた。2時間熟成後ろ過、水洗した。次いでこのSm炭酸塩ゲルにオクタノール1000mlを加えて加熱、蒸留した。約100℃×6時間でゲル中の水分が優先的に蒸留され、オクタノール中に超微粒子Sm炭酸塩が分散したスラリーが得られた。このスラリーを減圧蒸留してオクタノールを留去した後、700℃で2時間焼成することにより、分散性に優れた1次粒子で平均粒径150Åの超微粒子Sm酸化物が得られた。

【0010】(実施例4)  $Y_2O_3$  10.16gr、 $Eu_2O_3$  1.76grとを500mlの希釈塩酸に溶解し、以下、実施例1と同様に処理することにより、分散性に優れた1次粒子で、平均粒径100Åの超微粒子( $Y_{0.9}Eu_{0.1}$ ) $_2O_3$ が得られた。

【0011】

【発明の効果】本発明は、希土類元素炭酸塩ゲルに有機溶媒を加えて脱水蒸留し、該炭酸塩を減圧下に乾燥し、焼成することにより、凝集の少ない1次粒子で平均粒径200Å以下の分散性に優れた希土類元素酸化物が得られる。この超微粒子希土類元素酸化物はセラミックス焼結助剤、半導体用原料等に有用とされ、工業上その利用価値は極めて高いものである。